

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03494408

GUANIDINE DERIVATIVE, PRODUCTION THEREOF AND INSECTICIDE

PUB. NO.: 03-157308 [JP 3157308 A]

PUBLISHED: July 05, 1991 (19910705)

INVENTOR(s): UNEME HIDEKI
IWANAGA KOICHI
HIGUCHI NORIKO
MINAMIDA ISAO
OKAUCHI TETSUO

APPLICANT(s): TAKEDA CHEM IND LTD [000293] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-333721 [JP 89333721]

FILED: December 22, 1989 (19891222)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I ($R^{(sup 1)}$ is substitutive homocyclic or heterocyclic group; n is 0 or 1; $R^{(sup 2)}$ is H or substitutive hydrocarbon group; $R^{(sup 3)}$ is primary, secondary or tertiary amino group; X is electron attractive group, provided that $R^{(sup 1)}$ is other than pyridyl when X is CN or $R^{(sup 1)}$ is substitutive heterocyclic group when n is 0) or salts thereof.

EXAMPLE: 1-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-2-cyano-1-ethyl-3-methylguanidine.

USE: A safe insecticide with low toxicity to humans and animals, fishes and natural enemies and excellent controlling effects on insect pests.

PREPARATION: A compound expressed by formula II ($R^{(sup 3a)}$ is $R^{(sup 3)}$; $X^{(sup a)}$ is $NO^{(sub 2)}$ or trifluoroalkyl; Y is leaving group) or salt thereof is reacted with a compound expressed by formula III ($R^{(sup 1a)}$ is substitutive heterocyclic group; $R^{(sup 2a)}$ is $R^{(sup 2)}$) to afford the corresponding compound expressed by formula I.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-157308

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月5日

A 01 N 47/44
C 07 C 279/36
C 07 D 213/536779-4H
7043-4H
7019-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全25頁)

⑭ 発明の名称 グアニジン誘導体、その製造法及び殺虫剤

⑰ 特 願 平1-333721

⑱ 出 願 平1(1989)12月22日

優先権主張 ⑳ 昭63(1988)12月27日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭63-332192

㉓ 平1(1989)1月31日㉔ 日本(JP)㉕ 特願 平1-23589

⑲ 発 明 者 采 女 英 樹 大阪府大阪市東淀川区瑞光1丁目6番31号 武田薬品瑞光
荘内

⑲ 発 明 者 岩 永 幸 一 大阪府池田市緑丘2丁目8番7号

⑲ 発 明 者 樋 口 典 子 大阪府松原市松ヶ丘2丁目8番9号

⑲ 発 明 者 南 田 勲 兵庫県川辺郡猪名川町伏見台2丁目0番地91

⑲ 発 明 者 岡 内 哲 夫 大阪府枚方市堤町10番11号

⑲ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

⑲ 代 理 人 弁理士 岩 田 弘 外4名

最終頁に続く

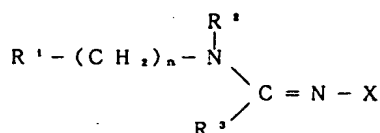
明 細 書

1. 発明の名称

グアニジン誘導体、その製造法及び殺虫剤

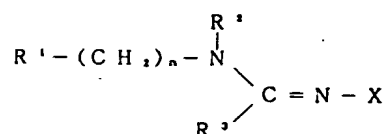
2. 特許請求の範囲

(1) 式



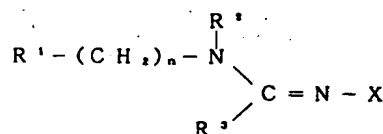
[式中、R¹は置換されていてもよい同素または複素環基を、nは0または1を、R²は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R³は第一、第二または第三アミノ基を、Xは電子吸引基を示す。但し、Xがシアノ基である時、R¹はピリジル基を除く置換されていてもよい同素または複素環基を、nが0である時、R¹は置換されていてもよい複素環基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩を含有する殺虫剤組成物。

(2) 式



[式中、R¹は置換されていてもよい同素または複素環基を、nは0または1を、R²は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R³は第一、第二または第三アミノ基を、Xは電子吸引基を示す。但し、Xがシアノ基である時、R¹はハロゲンピリジル基またはハロゲンチアゾリル基を、nが0である時、R¹は置換されていてもよい複素環基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩を含有する殺虫剤。

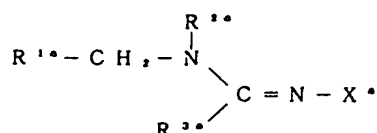
(3) 式



[式中、R¹は置換されていてもよい同素または複素環基を、nは0または1を、R²は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R³は第一、

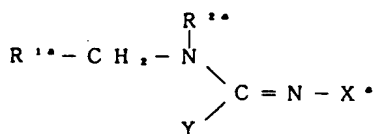
第二または第三アミノ基を、Xは電子吸引基を示す。但し、Xがシアノ基である時、R^{1*}はハロゲンチアゾリル基を、nが0である時、R^{1*}は置換されていてもよい複素環基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩を含有する殺虫剤。

(4) 式

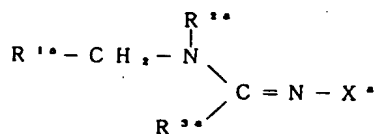


[式中、R^{1*}は置換されていてもよい複素環基を、R^{2*}は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R^{3*}は第一、第二または第三アミノ基を示し、R^{3*}が水素のときR^{3*}は第二または第三アミノ基であり、X^{*}はニトロまたはトリフルオロアセチル基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩。

(5) 式

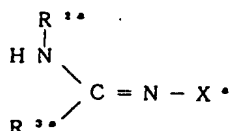


[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする、式



[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩の製造法。

(7) 式

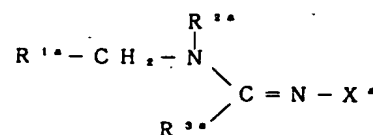


[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



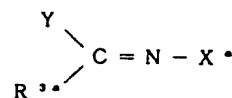
[式中、R^{1*}は請求項(4)記載と同意義を、Yは脱離基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、式

[式中、R^{1*}、R^{2*}及びX^{*}は請求項(4)記載と同意義を、Yは脱離基を示す。]で表わされる化合物またはその塩とアンモニア、第一または第二アミンまたはその塩とを反応させることを特徴とする、式

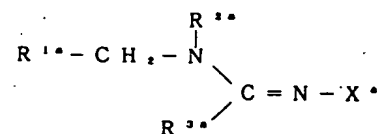
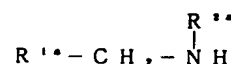


[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩の製造法。

(6) 式

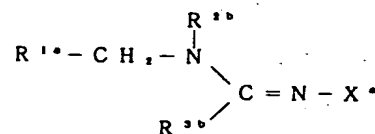


[式中、R^{3*}及びX^{*}は請求項(4)記載と同意義を、Yは脱離基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩の製造法。

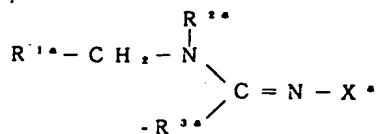
(8) 式



[式中、R^{1*}及びX^{*}は請求項(4)記載と同意義を、R^{2*}は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R^{3*}は第一、第二または第三アミノ基を示し、R^{3*}が第三アミノ基のときR^{3*}は水素である。]で表わされる化合物またはその塩と式



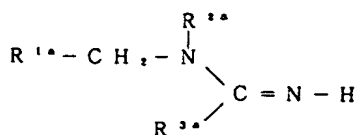
[式中、Rは置換されていてもよい炭化水素基を、Yは脱離基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、式



[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]

で表わされるグアニジン誘導体またはその塩の製造法。

(9) 式

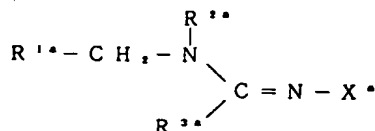


[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]

で表わされる化合物またはその塩と式



[式中、 X^* は請求項(4)記載と同意義を、 Y は脱離基を示す。]で表わされる化合物またはニトロ化剤とを反応させることを特徴とする、式



また土壌等への残留性が強すぎるなど、実用上は必ずしも満足できる効果が得られていないのが現状である。

一方、グアニジン誘導体またはその塩については、たとえば3-ニトロ-1-(3-ピリジルメチル)グアニジンがケミカル アンド ファーマシューティカル ブリテン(Chem. Phara. Bull.), 23, 2744 (1975)に記載されているほか、シメチジンに代表される抗かいよう作用を有する化合物群が、多数の文献、特許に記載されている。しかし、グアニジン誘導体またはその塩の殺虫剤として報告するものは見当たらない。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような現状において、人畜毒性、魚毒性及び天敵に対する毒性が低く、安全でかつ害虫に対して優れた防除効果を有するグアニジン誘導体またはその塩を殺虫剤として提供する。

課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決すべく、従来使用されてきた殺虫剤とは全く構造の異なった殺虫

[式中の記号は請求項(4)記載と同意義を示す。]

で表わされるグアニジン誘導体またはその塩の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、殺虫剤として有用なグアニジン誘導体またはその塩、その製造法及びそれを含有する殺虫剤に関する。

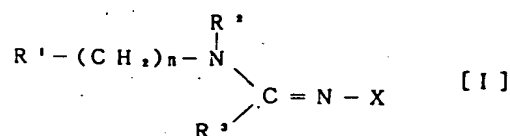
従来の技術

従来から多数の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステル、有機含塩素化合物あるいはピレスロイド系化合物に属している。このように限られた範囲の化合物が、多用されることによって、例えば、害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知のとおりである。また上記殺虫剤のうち、いくつかのものは殺虫力が大きくても、人畜毒性や魚毒性が高く、時には害虫の天敵に対しても毒性を表わしたり、

剤を見い出すため、長年鋭意研究を続けてきた。

その結果

式

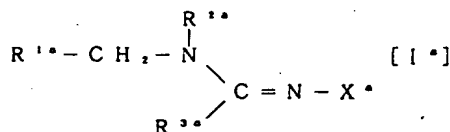


[式中、 R^1 は置換されていてもよい同素または複素環基を、 n は0または1を、 R^2 は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、 R^3 は第一、第二または第三アミノ基を、 X は電子吸引基を示す。但し、 X がシアノ基である時、 R^1 はピリジル基を除く置換されていてもよい同素または複素環基を、 n が0である時、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体及びその塩が、意外にも非常に強い殺虫作用を有することを知見し、さらに毒性の低いことも知見し、これらに基づいて、本発明を完成するにいたった。

即ち、本発明は

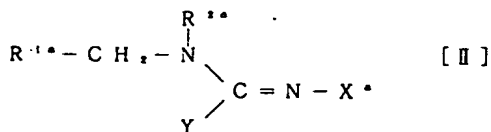
(1) グアニジン誘導体[1]またはその塩を含有する殺虫剤組成物又は殺虫剤、

(2) 式



[式中、R^{1*}は置換されていてもよい複素環基を、R^{2*}は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R^{3*}は第一、第二または第三アミノ基を示し、R^{3*}が水素のときR^{3*}は第二または第三アミノ基であり、X^{*}はニトロまたはトリフルオロアセチル基を示す。]で表わされるグアニジン誘導体またはその塩、

(3) 式



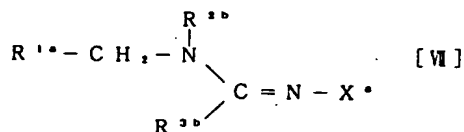
[式中、R^{1*}、R^{2*}及びX^{*}は前記と同意義を、Yは脱離基を示す。]で表わされる化合物またはそ

る化合物またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、グアニジン誘導体[1^{*}]またはその塩の製造法、

(6) 式



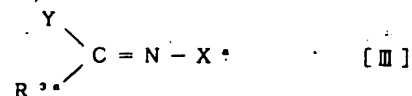
[式中、R^{1*}及びX^{*}は前記と同意義を、R^{2*}は水素または置換されていてもよい炭化水素基を、R^{3*}は第一、第二または第三アミノ基を示し、R^{3*}が第三アミノ基のときR^{3*}は水素である。]で表わされる化合物またはその塩と式



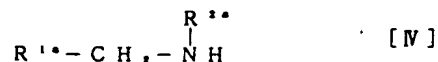
[式中、Yは前記と同意義を、Rは置換されていてもよい炭化水素基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、グアニジン誘導体[1^{*}]またはその塩の製造法、

の塩とアンモニア、第一または第二アミンまたはその塩とを反応させることを特徴とする、グアニジン誘導体[1^{*}]またはその塩の製造法、

(4) 式

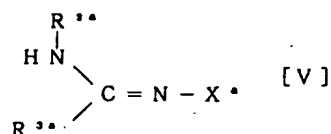


[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



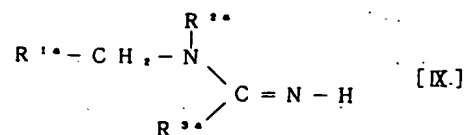
[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする、グアニジン誘導体[1^{*}]またはその塩の製造法、

(5) 式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされ

(7) 式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはニトロ化剤とを反応させることを特徴とする、グアニジン誘導体[1^{*}]またはその塩の製造法に関する。

上記式中、R¹は置換されていてもよい同素または複素環基を示す。但し、Xがシアノ基である時、R¹はピリジル基を除く置換されていてもよい同素または複素環基を、好ましくはハロゲノピリジルまたはハロゲノチアゾリル基を、より好ましくはハロゲノチアゾリル基を示す。R¹で示される同素または複素環基は、同一原子のみを含有する環状基または異なる2種以上の原子を含有す

る環状基であって、環状炭化水素基または複素環基を意味する。R¹*は置換されていてもよい複素環基を示し、上記R¹で述べたものが用いられる。R¹で示される環状炭化水素基としては、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のC₃、シクロアルキル基、たとえばシクロプロベニル、1-シクロペンテニル、1-シクロヘキセニル、2-シクロヘキセニル、1,4-シクロヘキサジエニル等のC₆、シクロアルケニル基、たとえばフェニル、1-または2-ナフチル、1-, 2-または9-アントリル、1-, 2-, 3-, 4-または9-フェナントリル、1-, 2-, 4-, 5-または6-アズレニル等のC₁₀、アリール基等が用いられる。好ましい環状炭化水素基は、たとえば芳香性のものであり、フェニル等のC₆、アリール基等である。R¹またはR¹*で示される複素環基としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1~5個含む5~8員環またはその縮合環などが用いられ、その具体例としては、たとえ

ジニル、テトラゾロ[1,5-b]ピリダジニル、トリアゾロ[4,5-b]ピリダジニル、オキソイミダジニル、ジオキソトリアジニル、ピロリジニル、ビペリジニル、ピラニル、チオピラニル、1,4-オキサジニル、モルホリニル、1,4-チアジニル、1,3-チアジニル、ビペラジニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フトラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル、1,8-ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニルなどが用いられる。複素環基の好ましいものは、たとえば2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-チアゾリル等の5-又は6-員含窒素複素環基である。これらR¹で示される同素または複素環基、R¹*で示される複素環基は、同一又は相異なる置換基を1~5個(好ましくは1個)有していてもよく、この様な置換基としてはたとえばメチル、エチル、

2-または3-チエニル、2-または3-フリル、2-または3-ピロリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1,2,4-オキサジアゾリル)、1,3,4-オキサジアゾリル、3-または5-(1,2,4-チアジアゾリル)、1,3,4-チアジアゾリル、4-または5-(1,2,3-チアジアゾリル)、1,2,5-チアジアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、1H-または2H-テトラゾリル、N-オキシド-2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-ピリミジニル、N-オキシド-2-, 4-または5-ピリミジニル、3-または4-ピリダジニル、ピラジニル、N-オキシド-3-または4-ピリダジニル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリアジニル、オキソトリア

プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の炭素数1~15のアルキル基、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数3~10のシクロアルキル基、たとえばビニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテニル、3-ブテニル、3-オクテニル等の炭素数2~10のアルケニル基、たとえばエチニル、2-プロビニル、3-ヘキシニル等の炭素数2~10のアルキニル基、たとえばシクロプロベニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等の炭素数3~10のシクロアルケニル基、たとえばフェニル、ナフチル等の炭素数6~10のアリール基、たとえばベンジル、フェニルエチル等の炭素数7~10のアラルキル基、ニトロ、水酸基、メルカプト、オキソ、チオキソ、シアノ、カルバモイル、カルボキシル、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のC

、アルコキシカルボニル、スルホ、たとえばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ等のC₁₋₄アルコキシ、たとえばフェノキシ等のC₆₋₁₀アリールオキシ、たとえばメチルチオ、エチルチオ、*n*-プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*i*-ブチルチオ等のC₁₋₄アルキルチオ、たとえばフェニルチオ等のC₆₋₁₀アリールチオ、たとえばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル等のC₁₋₄アルキルスルフィニル、たとえばフェニルスルフィニル等のC₆₋₁₀アリールスルフィニル、たとえばメチルスルホニル、エチルスルホニル等のC₁₋₄アルキルスルホニル、たとえばフェニルスルホニル等のC₆₋₁₀アリールスルホニル、アミノ、たとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ等のC₂₋₄アシルアミノ、たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルア

、シクロアルケニル、C₆₋₁₀アリールオキシ、C₆₋₁₀アリールチオ、C₆₋₁₀アリールスルフィニル、C₆₋₁₀アリールスルホニル、C₆₋₁₀アリールアミノ、複素環基等である場合にはさらに上記のようなハロゲン、水酸基、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル等のC₁₋₄アルキル、たとえばビニル、アリル、2-メチルアリル等のC₂₋₄アルケニル、たとえばエチニル、2-プロピニル等のC₂₋₄アルキニル、C₆₋₁₀アリール、C₁₋₄アルコキシ、フェノキシ、C₁₋₄アルキルチオ、フェニルチオ等で1~5個置換されていてもよく、また置換基がC₁₋₄アルキル、C₂₋₁₀アルケニル、C₂₋₁₀アルキニル、C₁₋₄アルコキシ、C₁₋₄アルキルチオ、C₁₋₄アルキルスルフィニル、C₁₋₄アルキルスルホニル、アミノ、モノー又はジ-C₁₋₄アルキルアミノ、C₆₋₁₀シクロアルキルアミノ、C₆₋₁₀アリールアミノ等である場合にはさらに上記のようなハロゲン、水酸基、C₁₋₄アルコキシ、C₁₋₄アルキルチオ等で1~5個置換

ミノ等のモノー又はジ-C₁₋₄アルキルアミノ、たとえばシクロヘキシルアミノ等のC₆₋₁₀シクロアルキルアミノ、たとえばアニリノ等のC₆₋₁₀アリールアミノ、たとえばアセチルなどのC₂₋₄アシル、たとえばベンゾイル等のC₆₋₁₀アリールカルボニル、たとえば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、3-、4-または5-ピラゾリル、2-、4-または5-チアゾリル、3-、4-または5-イソチアゾリル、2-、4-または5-オキサゾリル、3-、4-または5-イソオキサゾリル、2-、4-または5-イミダゾリル、1,2,3-または1,2,4-トリアゾリル、1Hまたは2H-テトラゾリル、2-、3-または4-ピリジル、2-、4-または5-ピリミジニル、3-または4-ピリダニル、キノリル、イソキノリル、インドリル等の酸素、硫黄、窒素から選ばれたヘテロ原子を1~4個含む5~6員複素環基から選ばれる1~5個が用いられる。これらの置換基が、たとえばC₆₋₁₀アリール、C₇₋₁₀アララルキル、C₆₋₁₀シクロアルキル、C₆₋

されていてもよい。

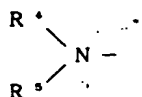
R¹の好ましい例は、たとえばハロゲンで1ないし2個置換されていてもよいピリジル、チアゾリル等の5または6員含窒素複素環である。

nは0または1を示すが、1の場合が好ましい。

R¹、R²、R³及びRで示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基としては、R¹で前述した炭素数1~15のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数3~10のシクロアルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基等が用いられる。また「置換されていてもよい炭化水素基」の置換基としては、R¹で示される同素または複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。

R²、R³及びR⁴の好ましい例は、たとえば水素、たとえばメチル、エチル、プロピル等のC₁₋₄アルキル基であり、Rの好ましい例としては上記のようなC₁₋₄アルキル基である。

R^1 、 R^2 及び R^3 は第一、第二または第三アミノ基を示し、たとえば式



[式中、 R^1 及び R^2 は同一または相異なり水素または置換されていてもよい炭化水素基を、あるいは R^1 及び R^2 は一緒になって隣接窒素と共に環状アミノ基を示す。]で表わされる基等が用いられる(ここにおいて、第一アミノ基とはたとえば上記式で言えば R^1 及び R^2 が水素である無置換アミノ基を、第二アミノ基とは R^1 か R^2 のいずれかが水素であるモノ置換アミノ基を、第三アミノ基とは R^1 と R^2 のどちらも水素でないジ置換アミノ基を意味する)。 R^1 及び R^2 で示される「置換されていてもよい炭化水素基」としては、たとえば上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R で述べたときもの等が用いられる。また、 R^1 及び R^2 が一緒になって隣接窒素と共に示す環状アミノ基としては、たとえばアジリジノ、アゼチジノ、ピロリジノ、モル

ル等)、スルファモイル、ジ- C_{1-10} アルコキシホスホリル(たとえばジエトキシホスホリル等)、たとえば(Cl、Br、F等)等で置換されていてもよい C_{1-10} アシル(たとえばアセチル、トリクロロアセチル、トリフルオロアセチル等)、 C_{1-10} アリールーカルボニル(たとえばベンゾイル等)、カルバモイル、 C_{1-10} アルキルスルホニルチオカルバモイル(たとえばメチルスルホニルチオカルバモイル等)等が用いられる。好ましい電子吸引基はたとえばニトロ等である。 X^1 はニトロまたはトリフルオロアセチル基を示す。

Yで示される脱離基としては、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン、たとえばメタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、ブタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1~3個置換されていてもよい C_{1-10} アルキルスルホニルオキシ、たとえばベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンスルホニルオキシ、p-プロモベンゼンスルホニルオキシ、メシチレンスルホ

ホリノ、チオモルホリノ基等が用いられる。 R^1 、 R^2 及び R^3 の好ましい例は、たとえば無置換アミノ基、たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ等のモノ- C_{1-10} アルキルアミノ基、たとえばジメチルアミノ、エチルメチルアミノ等のジ- C_{1-10} アルキルアミノ基、たとえばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド等の C_{1-10} アシルアミノ基等である。

Xで示される電子吸引基としては、たとえばシアノ、ニトロ、アルコキシカルボニル(たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の C_{1-10} アルコキシカルボニル等)、ヒドロキシカルボニル、 C_{1-10} アリールーオキシカルボニル(たとえばフェノキシカルボニル等)、複素環オキシカルボニル(複素環基としては上記のもの等が用いられ、たとえばピリジルオキシカルボニル、チエニルオキシカルボニル等)、たとえばハロゲン(Cl、Br等)等で置換されていてもよい C_{1-10} アルキルスルホニル(たとえばメチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、エチルスルホニ

ルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1~4個置換されていてもよい C_{1-10} アリールスルホニルオキシ、たとえばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)等で1~3個置換されていてもよい C_{1-10} アシルオキシ、たとえばベンゾイルオキシ等の C_{1-10} アリールーカルボニルオキシ、水酸基、たとえばメトキシ、エトキシ等の C_{1-10} アルコキシ、たとえばメチルチオ、エチルチオ等の C_{1-10} アルキルチオ基、たとえばメチルスルフィニル等の C_{1-10} アルキルスルフィニル、たとえばメチルスルホニル等の C_{1-10} アルキルスルホニル、たとえばフェノキシ、p-クロロフェノキシ、p-ニトロフェノキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)、ニトロ等で1~3個置換されていてもよい C_{1-10} アリールオキシ、たとえば2-ピリジルオキシ、2-ベンゾオキサゾリルオキシ等の複素環オキシ、たとえばフェニルチオ、p-ニトロフェニルチオ等のニトロ等で1~2個置換されていてもよい C_{1-10} アリールチオ、たとえばベン

ジルチオ、p-ニトロベンジルチオ等のニトロ等で1~2個置換されていてもよいC₇₋₁₂アラルキルチオ、たとえば2-ピリジルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ等の複素環チオ、アミノ、たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ等のモノー又はジ-C₁₋₄アルキルアミノ、たとえば1-イミダゾリル、1,2,4-トリアゾール-1-イル等の含窒素5員複素環基等が用いられる。

Yの好ましい例として、化合物[II]及び[III]においてはたとえばメチルチオ、エチルチオ等のC₁₋₄アルキルチオ、たとえばベンジルチオ等のC₇₋₁₂アラルキルチオ、たとえばメトキシ、エトキシ等のC₁₋₄アルコキシ、アミノ、たとえばメチルアミノ、ジメチルアミノ等のモノー又はジ-C₁₋₄アルキルアミノ等が用いられ、化合物[VI]、[VII]及び[X]においてはたとえばクロロ、ブロモ等のハロゲン、たとえばメタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲン等で1~3個置換されていてもよいC₁₋₄アル

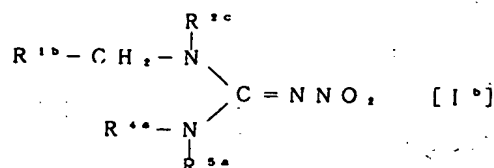
等のハロゲノピリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル、2-ブロモ-5-チアゾリル等のハロゲノチアゾリル基を示す。

グアニジン誘導体[I]またはその塩はXの位置に関してシス体とトランス体の立体異性体を生じ、またR²が水素である場合及びR²が第一又は第二アミノ基である場合は理論的に互変異性体を生じるが、これらいずれの異性体も本発明化合物[I]またはその塩に含まれる。

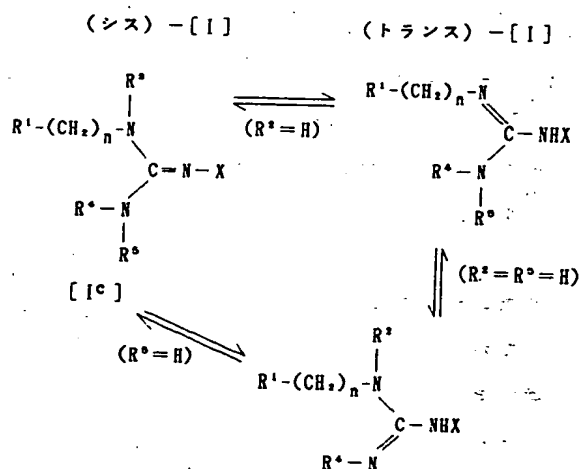
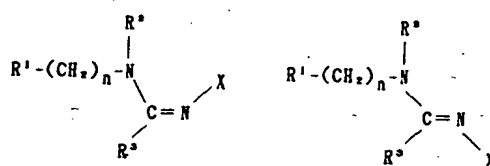
(以下 余 白)

キルスルホニルオキシ、たとえばベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンスルホニルオキシ等のC₆₋₁₀アリアルスルホニルオキシ、水酸基、たとえばアセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン等で1~3個置換されていてもよいC₁₋₄アシルオキシ等が用いられる。

グアニジン誘導体[I]またはその塩の好ましい例としては、たとえば



[式中、R^{1*}はピリジル基、ハロゲノピリジル基またはハロゲノチアゾリル基を示し、R^{2*}、R^{3*}、R^{4*}は同一または相異なり、水素、メチル基、エチル基、ホルミル基またはアセチル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩等がある。式[I*]において、R^{1*}はたとえば3-ピリジル基を、たとえば6-クロロ-3-ピリジル、6-ブロモ-3-ピリジル、5-ブロモ-3-ピリジル



[式中の記号は前記と同意義を示す。]

また、グアニジン誘導体[I]、[I*]、[I*]の塩としては、例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸などの無機酸、例えばギ酸、酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、

シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、p-トールエンスルホン酸などの有機酸との塩が用いられてもよい。

グアニジン誘導体[1]またはその塩を殺虫剤として使用するにあたっては、一般の農業のとり得る形態、即ち、化合物[1]またはその塩の1種または2種以上を使用目的によって適当な液体の担体に溶解するか分散させ、または適当な固体担体と混合するか吸着させ、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、錠剤、噴霧剤、軟膏などの剤型として使用する。これらの製剤は必要ならばたとえば乳化剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘着剤、安定剤などを添加してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

殺虫剤中の有効成分の含有割合は使用目的によって異なるが、乳剤、水和剤などは10~90重量%程度が適当であり、油剤、粉剤などとしては0.1~10重量%程度が適当であり、粒剤としては1~20重量%程度が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよ

酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステルなど)、ニトリル類(たとえば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど)などの溶媒が適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

固体担体(希釈・増量剤)としては、植物性粉末(たとえば、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉など)、鉱物性粉末(たとえば、カオリン、ベントナイト、酸性白土などのクレイ類、滑石粉、ロウ石粉などのタルク類、珪藻土、雲母粉などのシリカ類など)、アルミナ、硫黄粉末、活性炭などが用いられ、これらは1種又は2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

また、軟膏基剤としては、たとえばポリエチレングリコール、ペクチン、たとえばモノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、たとえばメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、ベントナイト、高級アルコール、たとえばグリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、

い。乳剤、水和剤などは使用に際して、水などで適宜希釈増量(たとえば100~100,000倍)して散布する。

使用する液体担体(溶剤)としては、例えば水、アルコール類(たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ケトン類(たとえば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、エーテル類(たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、脂肪族炭化水素類(たとえば、ケロシン、灯油、燃料油、機械油など)、芳香族炭化水素類(たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(たとえば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素など)、酸アミド類(たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル類(たとえば、酢酸エチル、

流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の1種または2種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤などとして使用される界面活性剤としては、必要に応じて石けん類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類[例、ノイゲン[®]、イー・エー142(E・A142)[®];第一工業製薬(株)製、ノナール[®]、東邦化学(株)製]、アルキル硫酸塩類[例、エマール10[®]、エマール40[®];花王(株)製]、アルキルスルホン酸塩類[例、ネオゲン[®]、ネオゲンT[®];第一工業製薬(株)製、ネオペレックス;花王(株)製]、ポリエチレングリコールエーテル類[例、ノニポール85[®]、ノニポール100[®]、ノニポール160[®];三洋化成(株)製]、多価アルコールエステル類[例、トワイーン20[®]、トワイーン80[®];花王(株)製]などの非イオン系

及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。

また、グアニジン誘導体[I]またはその塩とたとえば他種の殺虫剤(ビレスロイド系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など)、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物発育調節物質、殺菌剤(たとえば銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノール系殺菌剤など)、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料などとを配合し、適宜混合使用することも可能である。

グアニジン誘導体[I]及びその塩は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であって、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、より特徴のある性質としては、薬剤を根、葉、茎等から植物に一旦吸収させた後、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによって強い殺虫作用を示す点にある。このような性質は吸汁性、咬食性の昆虫を駆除するために有利である。又、化合物[I]及びその塩は植物に対する

(*Autographa nigrisigna*)、タバコガ(*Helicoverpa assulta*)、アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ(*Plutella brassicae*)、リンゴコカクモンハマキ(*Adoxophyes orana fasciata*)、ワタノメイガ(*Notarcha derogata*)、コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ジャガイモガ(*Phthorimaea operculella*)等の鱗翅目害虫、たとえばニジュウヤホシテントウムシ(*Epilachna vigintioctopunctata*)、ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、イネゾウムシ(*Echinocnemus squameus*)等の甲虫目害虫、たとえばイエバエ(*Musca domestica*)、アカイエカ(*Culex pipiens pallens*)、ウシアブ(*Tabanus trizonus*)、タマネギバエ(*Delia antiqua*)、タネバエ(*Delia platura*)等の双翅目害虫、たとえばトノサマバッタ(*Locusta migratoria*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、たとえばチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、クロゴキブリ

害虫も少なく、かつ魚類に対する毒性も低いなど、衛生用、園芸用、特に農業用害虫防除剤として安全かつ有利な性質を併せ持っている。

グアニジン誘導体[I]またはその塩を含有する製剤は、具体的には、たとえばナガメ(*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ(*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウシ(*Laodelphax striatellus*)、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ(*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ(*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)等の半翅目害虫、たとえばハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、コナガ(*Plutella xylostella*)、モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)、ニカメイガ(*Chilo suppressalis*)、タマネギウワバ

(*Periplaneta fuliginosa*)等の網翅類、たとえばナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、カンザワハダニ(*Tetranychus kanzawai*)、ニセナミハダニ(*Tetranychus cinnabarinus*)、リンゴハダニ(*Panonychus ulmi*)、ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)等のハダニ類、たとえばイネシシガレセンチュウ(*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫などの防除に特に有効である。

かくして得られる本発明の殺虫剤は、毒性が極めて少なく安全で、優れた農薬である。そして、本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用いることができ、その結果従来品に比べて優れた効果を発揮することができる。たとえば、本発明の殺虫剤は、対象の害虫に対してたとえば育苗箱処理、作物の茎葉散布、虫体散布、水田の水中施用あるいは土壌処理などにより使用することができる。そして、その施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等々に応じて広範囲に変えることができるが、一般的にはヘクタール当り有効成分

(グアニジン誘導体[Ⅰ]またはその塩)が0.3g～3,000g好ましくは50g～1,000gとなるように施用することが望ましい。また、本発明の殺虫剤が水和剤である場合には、有効成分の最終濃度が0.1～1,000ppm好ましくは10～500ppmの範囲となるように希釈して使用すればよい。

グアニジン誘導体[Ⅰ*]またはその塩は次のような方法(A)～(F)等によって製造することができる。下記の製法によって化合物[Ⅰ*]が遊離の化合物で得られる場合は、上記したような塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することができる。また、化合物[Ⅰ*]に含まれる化合物が他種の化合物[Ⅰ*]を製造する原料に用いられる時は遊離のままあるいは塩として用いてもよい。その他の原料が上記したような塩となりうる場合も同様に遊離のままのみならず塩として用いることができる。而して、下記の製法に用いられる原料化合物及び生成物については、その塩(たとえば上記化合物

例えば水、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、たとえばジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、たとえばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(以下THFと略称する。)、ジオキサン等のエーテル類、たとえばアセトン等のケトン類、たとえばアセトニトリル等のニトリル類、たとえばジメチルスルホキシド(以下DMSOと略称する。))等のスルホキシド類、たとえばN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略称する。))等の酸アミド類、たとえば酢酸エチル等のエステル類、たとえば酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類などが用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適當割合例えば1:1～1:10の割合で混合して用いてもよい。反応混合物が均一相でない場合には、例えばトリエ

[Ⅰ]で述べたような酸との塩等)も含めるものとする。

(A)本発明においては、化合物[Ⅱ]またはその塩とアンモニア、第一アミンまたは第二アミンまたはその塩とを反応させることにより、グアニジン誘導体[Ⅰ*]またはその塩を製造することができる。

本発明において用いられるアンモニア、第一または第二アミンまたはその塩は、式



[式中R^{2*}は前記と同意義を示す。]で表わされるアミン類またはその塩である。本反応において、化合物[Ⅱ]のYはたとえばメチルチオ等のC₁-アルキルチオ、アミノ等が特に好ましい。化合物[Ⅱ]またはその塩に対し、化合物[X]またはその塩は約0.8～2.0当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には約2.0～20等量程度用いてもよい。

反応は無溶媒で行なってもよいが、通常は適当な溶媒中で行われる。このような溶媒としては、

チルベンジルアンモニウムクロリド、トリn-オクチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩やクラウンエーテル類などの相間移動触媒の存在下に反応を行なってもよい。

本反応は、塩基や、金属塩を0.01～10当量好ましくは0.1～3当量加えることにより促進されてもよい。このような塩基として、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、フェニルリチウム、ブチルリチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7)等の有機塩基を用いることがで

きる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。また金属塩として、たとえば塩化銅、臭化銅、酢酸銅、硫酸銅などの銅塩、塩化水銀、硝酸水銀、酢酸水銀などの水銀塩などを用いることができる。

本反応の反応温度は通常 -20°C ～ 150°C 、反応時間は通常10分～50時間であるが、好ましくはそれぞれ 0°C ～ 100°C 、1時間～20時間である。

(B)原料化合物[Ⅲ]またはその塩と化合物[Ⅳ]またはその塩とを反応させることにより化合物[Ⅰ^{*}]またはその塩を製造することができる。本反応におけるYの好ましい例及び反応条件は、方法(A)で述べたと同様である。

(C)また化合物[V]またはその塩と化合物[Ⅵ]とを反応させることにより、グアニジン誘導体[Ⅰ^{*}]またはその塩を製造することもできる。

化合物[Ⅵ]のYで示される脱離基としては、たとえばクロロ、ブロモ等のハロゲン、たとえばメタンスルホニルオキシ等の C_{1-4} アルキルスルホ

10分～50時間、好ましくは2時間～20時間の範囲である。

(D)原料化合物[Ⅶ]またはその塩と化合物[Ⅷ]とを反応させることにより化合物[Ⅰ^{*}]またはその塩を製造することができる。

本反応におけるYの好ましい例及び反応条件は、上記方法(C)で述べたと同様である。

(E)原料化合物[Ⅸ]またはその塩と化合物[X]とを反応させることにより化合物[Ⅰ^{*}]またはその塩を製造することができる。本反応において、Yはたとえばブロモ、クロロ等のハロゲン、たとえばアセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン等で1～3個置換されていてもよい C_{1-4} アシルオキシ、たとえばトリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲン等で1～3個置換されていてもよい C_{1-4} アルキルスルホニルオキシ等が特に好ましい。本反応は方法[C]で述べたと同様の条件で行なうことができる。

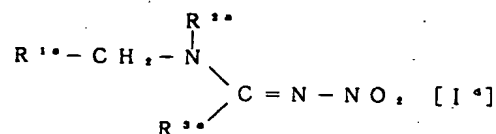
化合物[Ⅰ^{*}]のX^{*}がニトロ基である化合物、すなわち

ニルオキシ、たとえばp-トルエンスルホニルオキシ等の C_{1-4} アールスルホニルオキシ、たとえばアセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン等で1～3個置換されていてもよい C_{1-4} アシルオキシ等が特に好ましい。

化合物[V]に対して化合物[Ⅵ]は約0.8～1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いてもよい。本反応は塩基の存在下に行なって反応を促進させてもよく、このような塩基としてはたとえば方法(A)で述べたようなもの等を用いることができる。塩基は化合物[V]に対して0.5当量～大過剰量、好ましくは約0.8～1.5当量用いることができる。また塩基として有機塩基を用いる場合は、それ自体を溶媒とすることもできる。

本反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行なうのが好ましく、反応系が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。反応温度は通常 -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C である。反応時間は通常

式



[式中、 R^{1*} 、 R^{2*} 及び R^{3*} は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩は既に述べた方法(A)～(E)により製造することができるが、その他、次の方法によっても製造が可能である。

(F)化合物[Ⅸ]またはその塩をニトロ化することにより化合物[Ⅰ^{*}]またはその塩を製造することができる。

ニトロ化剤としては60～100%硝酸が常用されるが、たとえば硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸アルカリ金属塩、たとえば硝酸エチル、硝酸アミル等の硝酸アルキルエステル、ニトロニウムテトラフルオロボレート(NO_2BF_4)、ニトロニウムトリフルオロメタンスルホナート($\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$)等を用いてもよい。ニトロ化剤は、化合物[Ⅸ]ま

たはその塩に対して1.0~2.0当量程度用いることができるが好ましくは硝酸を用いた場合で2.0~1.0当量である。

本反応は無溶媒で行なってもよいが、通常は硫酸、酢酸、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を溶媒として行なわれる。場合によっては方法(A)で述べたような溶媒あるいはこれらの混合物を用いてもよい。本反応の反応温度は-50℃~100℃、反応時間は10分~10時間であるが、好ましくはそれぞれ-20℃~60℃、30分~2時間である。

このようにして得られた化合物[I*]またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィー、結晶化、再結晶等により、単離精製することができる。

上記本発明方法の原料物質として使用される化合物[II]及び[III]またはそれらの塩は一部既知化合物であり、たとえばジャーナル オブ メディシナル ケミストリー(J. Med. Chem.), 20,

る。

化合物[VI], [VII]及び[X]はたとえば「新実験化学講座」(丸善), 14-I巻, 307~450ページや同14-II巻, 1104~1133ページ等に記載の方法あるいはそれと類似の方法により製造することができる。

作 用

グアニジン誘導体[I]及びその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明らかである。

試験例1 トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)に対する効果

育苗箱で育てた2葉期イネ苗の茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)

5mgをトウイーン(tween)20[®]を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン(展着剤、武田薬品工業(株)製)水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで薬液1.0ml/ペーパーポットを散布した。試験管の底に水を入れ、ここに処理イネ苗を入れた後、トビイロウンカ3令幼

901(1977)やケミカル アンド ファーマシューティカル ブリテン(Chem. Phara. Bull.), 23, 2744(1975), 日本国特開昭63-233903等に記載の方法あるいはそれと類似の方法等で製造することができる。

上記方法(A)で用いられる第一または第二アミン[XI]及び化合物[IV]またはそれらの塩はたとえば「新実験化学講座」(丸善), 14-III巻, 1332~1399ページ等に記載の方法あるいはそれと類似の方法等で製造することができる。

化合物[V]及び[IX]またはそれらの塩は、たとえばロッドズ ケミストリー オブ カーボンコンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds), 1巻パートC, 341~353ページやケミカル レビュー(Chem. Reviews), 51, 301(1952)等に記載の方法あるいはそれと類似の方法等で製造することができる。化合物[VI]またはその塩は化合物[I*]またはその塩に含まれるのでたとえば既に述べた方法(A), (B), (C), (E), (F)等によって製造することができる。

虫10頭を放ち、アルミ栓をした。この試験管を25℃の恒温室に収容し、放虫後7日後に死亡虫を数えた。死虫率は次式より計算し、結果を表-1に示した。

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

表-1

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
11	100
13	100
14	100
15	100

つづく

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
21	100
22	100
23	100
24	100
25	100
26	100
27	100
28	100
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100

つづく

表-2

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
5	100
7	100
16	100
18	100
19	100
23	100
25	100
26	100
27	100
31	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100

この表-2は、グアニジン誘導体[1]またはその塩がハスモンヨトウに対して、優れた殺虫作用を有していることを立証する。

試験例3 ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)に対する効果

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
39	100
40	100
41	100

この表-1は、グアニジン誘導体[1]またはその塩がトビイロウンカに対して優れた殺虫作用を有していることを明らかにしている。

試験例2 ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)

に対する効果

ダイズ幼植物(単葉展開期)に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)1mgをトウィーン20[®]を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで薬液20ml/ポットを散布した。薬液が乾いた後、ダイズの単葉2枚を切り取り、アイスクリームカップに収め、ハスモンヨトウの3令幼虫10頭を放し、放虫後カップを室内(25℃)に置き、2日後の死亡虫を数えた。死虫率は試験例1に示した式より計算し、結果を表-2に示した。

散布1日前にワタアブラムシ雌成虫10頭を放飼した本葉第1葉展開期のキュウリの茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)各5mgをトウィーン(Tween)20[®]を含む0.5mlのアセトンで溶解したのち、3000倍希釈のダイン水で所定濃度(100ppm)に調整し、スプレーガンでその薬液10ml/ポットを散布した。供試植物を27℃のガラス恒温室に収容し、処理2日後に生存雌成虫数を数えた。死虫率は次式により計算し、結果を表-3に示した。

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{放飼雌成虫数} - \text{生存雌成虫数}}{\text{放飼雌成虫数}} \times 100$$

表-3

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100

つづく

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
7	100
8	100
9	100
11	100
13	100
14	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
22	100
23	100
24	100
25	100
26	100
27	100
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100

つづく

60F_{ss} (70~230メッシュ)を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いられた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60 (70~230メッシュ)を用いた。NMRスペクトルはプロトンNMRを示し、内部基準としてテトラメチルシランを用いて、VARIAN EM390 (90MHz)型スペクトルメーターで測定し、全 δ 値をppmで示した。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に()内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。

尚、下記実施例、参考例及び表-4で用いる略号は、次のような意義を有する。

Me: メチル基, Et: エチル基, Ph: フェニル基,
s: シングレット, br: ブロード(幅広い), d: ダブルレット, t: トリプレット, q: クワルテット,
m: マルチプレット, dd: ダブルレットダブルレット,
J: カップリング定数, Hz: ヘルツ, CDCl₃:
重クロロホルム, DMSO-d₆: 重DMSO, %
: 重量%, mp: 融点 また室温とあるのは約15

化 合 物 No.	死 虫 率 (%)
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100
41	100

この表-3は、グアニジン誘導体[1]またはその塩がワタアブラムシに対して優れた殺虫作用を有していることを明らかにしている。

実施例

次に、実施例及び参考例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定解釈されるべきものではない。

実施例及び参考例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC (Thin Layer Chromatography, 薄層クロマトグラフィー)による観察下に行なわれた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク(Merck)社製のキーゼルゲル

~25℃を意味する。

参考例1

塩化チオニル87.4g, 1,2-ジクロロエタン100mlの混合物に5~20℃の水浴中で、2-クロロ-5-(ヒドロキシメチル)ピリジン70.3gと1,2-ジクロロエタン50mlの混合液を30分間で滴下し、その後室温で1時間30分、加熱還流下で4時間30分かしくはんした。濃縮後、残留物にクロロホルム200ml、水60mlを加え、かしくはんしながら炭酸水素ナトリウム20gを少しずつ加えた。有機層を分離し、活性炭処理後濃縮し、75.9gの2-クロロ-5-(クロロメチル)ピリジンを黄褐色固体として得た。

¹H NMR (CDCl₃): 4.57(2H, s), 7.34(1H, d, J=8.5Hz), 7.72(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.40(1H, d, J=2.5Hz)

同様にして5-(クロロメチル)チアゾール、5-(クロロメチル)-2-メチルチアゾール及び5-(クロロメチル)-2-フェニルチアゾールを得た。

参考例2

2-クロロ-5-(クロロメチル)ピリジン14.99g, 25%アンモニア水63.01g, アセトニトリル60mlの混合物をステンレス製耐圧反応容器に入れ、80℃の油浴中で2時間かくはんした。反応混合物に30%水酸化ナトリウム水溶液12.3gを加え濃縮した。残留物にエタノール200mlを加え、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、不溶物を汙別した。汙液を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(4:1))で精製し、7.66gの5-(アミノメチル)-2-クロロピリジンを黄色固体として得た。

^1H NMR(CDC Cl_3): 1.60(2H, s), 3.90(2H, s), 7.28(1H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.67(1H, dd, $J=8.5, 2.5\text{Hz}$), 8.33(1H, d, $J=2.5\text{Hz}$)

同様にして5-(アミノメチル)-2-ブロモピリジン、5-(アミノメチル)-2-クロロチアゾール、3-シアノベンジルアミン、5-(アミノメチル)チアゾール、5-(アミノメチル)-2-

参考例4

ジチオイミノ炭酸S,S'-ジメチル塩酸塩3.15g, ピリジン30mlの混合物に20℃の水浴中で、無水トリフルオロ酢酸6.30gを30分間で滴下し、その後5時間かくはんした。反応混合物を濃縮し残留物に水20mlを加え、ジクロロメタン(30ml)で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン)で精製し、2.33gのN-トリフルオロアセチルジチオイミノ炭酸S,S'-ジメチルを黄色液体として得た。

^1H NMR(CDC Cl_3): 2.66(s)

参考例5

N-シアノジチオイミノ炭酸S,S'-ジメチル1.0g, イソプロピルアルコール15mlの混合物に、加熱還流下で、5-(アミノメチル)-2-クロロピリジン0.89gのイソプロピルアルコール5ml溶液を30分間で滴下し、さらに1時間30分間加熱還流した。反応混合物を氷冷し、生じた

メチルチアゾール、5-(アミノメチル)-2-フェニルチアゾール及び5-(アミノメチル)-2-(トリフルオロメチル)チアゾールを得た。

参考例3

40%メチルアミン水溶液36gとアセトニトリル200mlの混合溶液に、室温で2-クロロ-5-(クロロメチル)ピリジン15.05gとアセトニトリル50mlの混合溶液を1時間で滴下し、さらに1時間30分かかくはんした。反応混合物を濃縮し、残留物に水100mlを加え、重そうで中和し、食塩で飽和後、ジクロロメタンで抽出した(200ml \times 2)、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(4:1))により精製し、8.77gの2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ピリジンを黄褐色液体として得た。

^1H NMR(CDC Cl_3): 1.30(1H, br. s), 2.44(3H, s), 3.75(2H, s), 7.30(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.68(1H, dd, $J=8.4, 2.4\text{Hz}$), 8.35(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)

白色固体を汉取し、1.35gの1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-3-シアノ-2-メチルイソチオ尿素を得た。

^1H NMR(CDC Cl_3): 2.63(3H, s), 4.51(2H, d, $J=6\text{Hz}$), 7.51(1H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.83(1H, dd, $J=8, 3\text{Hz}$), 8.38(1H, d, $J=3\text{Hz}$), 8.95(1H, br. s)

同様にして、1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-2-メチル-3-トリフルオロアセチルイソチオ尿素、1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,2-ジメチル-3-トリフルオロアセチルイソチオ尿素及び1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-シアノ-2-メチルイソチオ尿素を得た。

参考例6

60%水素化ナトリウム(油性)0.80gを石油エーテルで洗浄後、DMF20mlを加えた。この懸濁液に室温で3-シアノ-1,2-ジメチルイソチオ尿素2.58gのDMF10ml溶液を10分間で滴下した。1時間かくはん後、2-クロロ-5-(クロロメチル)ピリジン3.24gを5分間で

加え、さらに室温で15時間かくはんした。

DMFを減圧留去し、残留物にジクロロメタン100mlを加え、水洗し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム-エタノール(20:1))で精製し、3.50gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3-シアノ-1,2-ジメチルイソチオ尿素を黄色液体として得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 2.84(3H, s), 3.20(3H, s), 4.82(2H, s), 7.35(1H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.63(1H, dd, $J=8.2\text{Hz}$), 8.31(1H, d, $J=2\text{Hz}$)

同様にして1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3-シアノ-1-エチル-2-メチルイソチオ尿素、1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1,2-ジメチル-3-ニトロイソチオ尿素、1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1-エチル-2-メチル-3-ニトロイソチオ尿素、1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-エチル-2-メチル-3-ニトロイソチオ尿素及び1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1,

化合物を50分間加熱、還流したのち、室温まで冷却した。不溶物を汙別後、汙液を濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-ジクロロメタン(2:3))で精製し、4.53gの2-ブロモ-5-(ブロモメチル)チアゾールを、黄色固体として得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 4.64(2H, s), 7.54(1H, s)

同様にして5-(ブロモメチル)-3-(ジフルオロメチル)-2-チアゾロンを得た。

参考例9

フタルイミドカリウム1.85g、乾燥DMF20mlの混合物に室温で2-ブロモ-5-(ブロモメチル)チアゾール2.57gを20分間にわたり少しずつ加え、その後1時間かくはんした。不溶物を汉別し、汉液を濃縮後、エタノール30mlを加え、さらに20℃の油浴中で抱水ヒドラジン0.60gを2分間で滴下した。反応混合物を1時間加熱還流後、濃縮し、水20ml及び濃臭化水素酸10mlを加え、さらに30分間加熱還流した。冷却後、0.5%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、

2-ジメチル-3-ニトロイソチオ尿素を得た。

参考例7

2-クロロ-5-アミノビリジン4.07g、イソチオシアン酸メチル2.55g、アセトニトリル30mlの混合物を13.5時間加熱還流したのち、イソチオシアン酸メチル0.70gを追加し、さらに3.5時間加熱還流した。反応混合物を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-酢酸エチル(1:1))で精製し、4.51gの1-(6-クロロ-3-ビリジル)-3-メチルチオ尿素を得た。mp 164~164.5℃(アセトニトリルより再結晶)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3.12(3H, d, $J=4.8\text{Hz}$), 6.86(1H, br. q, $J=4.8\text{Hz}$), 7.33(1H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.86(1H, dd, $J=8.5, 2.8\text{Hz}$), 8.31(1H, d, $J=2.8\text{Hz}$), 8.63(1H, br. s)

参考例8

2-ブロモ-5-メチルチアゾール4.45g、N-ブロモコハク酸イミド4.89g、ベンゾイルパーオキシド0.2g、四塩化炭素50mlの混

濃縮し、残留物にアセトニトリル50mlを加え、不溶物を汉別した。汉液を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(5:1))で精製し、0.76gの5-(アミノメチル)-2-ブロモチアゾールを褐色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.59(2H, s), 4.06(2H, d, $J=1.2\text{Hz}$), 7.40(1H, t, $J=1.2\text{Hz}$)

参考例10

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素1.35g、アセトニトリル5mlの混合物にジエチルアミン0.88gを加え、60℃の油浴中で6時間かくはんした。反応混合物を濃縮後、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、0.85gのN,N-ジエチル-N'-ニトログアニジン白色固体として得た。

mp. 96~97℃

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.23(6H, t, $J=7.2\text{Hz}$), 2.47(4H, q, $J=7.2\text{Hz}$), 7.36(1H, br. s)

参考例 11

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素 1.0 g とアセトニトリル 15 ㎖ の混合物に、室温でピロリジン 0.61 g を 2 分間で滴下し、その後 30 分間かくはんした。反応混合物を濃縮し、残留した固体をエーテルで洗い、1.09 g の 1-(N-ニトロアミジノ)ピロリジンを白色結晶として得た。

mp. 188~191℃

¹H NMR (DMSO-d₆): 1.7~2.1(4H, m), 3.2~3.5(4H, m), 8.19(2H, br. s)

同様に、N-エチル-N-メチル-N'-ニトログアニジン(mp. 124~125℃)を得た。

参考例 12

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素 5.0 g とピリジン 25 ㎖ の混合液に、室温で無水酢酸 11.3 g を 10 分間で滴下した。滴下後、室温で 5 時間かくはんし、反応混合物を濃縮した。残留物を 2 N 塩酸 50 ㎖ にあけ、生じた固体を濾取、乾燥し、N-アセチル-S-メチル-N'-ニト

6(3H, d, J=1.5Hz), 6.51(1H, br. q, J=1.5Hz), 7.07(1H, t, J=60.0Hz))を得た。共に淡黄色液体。

参考例 14

2,2,2-トリフルオロチオアセトアミド 11.22 g, 2-クロロ-2-ホルミル酢酸エチル 10.14 g の混合物を 70℃ の油浴中で 30 分間、100℃ の油浴中で 1 時間 30 分間かくはんしたのち、ジクロロメタン 100 ㎖ を加え、不溶物を除去した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサノン-酢酸エチル(10:1))で精製し、3.74 g の 2-(トリフルオロメチル)-5-チアゾールカルボン酸エチルを黄色液体として得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.41(3H, t, J=7.2 Hz), 4.43(2H, q, J=7.2 Hz), 8.50(1H, s).

水素化リチウムアルミニウム 0.50 g, 乾燥 THF 80 ㎖ の混合物に、室温で上記チアゾールカルボン酸エチル 2.51 g の THF 10 ㎖ 溶液を 45 分間で滴下し、さらに 30 分間かくはんした。寒剤で冷却した反応混合物に、水 0.5 ㎖, 10% 水酸化ナトリウム水溶液 0.5 ㎖, 水 1.5

ロイソチオ尿素 5.1 g を白色結晶として得た。

mp. 109~110℃

¹H NMR (CDCl₃): 2.30(3H, s), 2.42(3H, s), 11.20~12.00(1H, br.)

参考例 13

2-ヒドロキシ-5-メチルチアゾール(5-メチル-2-チアゾロン) 11.5 g, ジオキサン 100 ㎖, 40% 水酸化ナトリウム水溶液 100 g の混合物に、80℃ の油浴中で、クロロジフルオロメタン(ガス状)を、1 時間にわたり吹き込んだ。反応混合物を 500 ㎖ の水にあけ、エーテルで 2 回抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-ヘキサノン(1:1))で分離することにより、2.0 g の 2-(ジフルオロメトキシ)-5-メチルチアゾール(¹H NMR (CDCl₃): 2.35(3H, d, J=1.5Hz), 6.88(1H, br. q, J=1.5Hz), 7.18(1H, t, J=72.0Hz))及び 4.0 g の 3-(ジフルオロメチル)-5-メチル-2-チアゾロン(¹H NMR (CDCl₃): 2.1

㎖ をこの順に滴下した。氷浴中で 10 分間、室温で 30 分間さらにかくはんしたのち、セライト上で不溶物を濾別した。濾液を濃縮後、クロロホルム 100 ㎖ を加え、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮することにより、1.24 g の 5-(ヒドロキシメチル)-2-(トリフルオロメチル)チアゾールを褐色液体として得た。¹H NMR (CDCl₃): 3.45(1H, br. s), 4.93(2H, s), 7.77(1H, s)

塩化チオニル 0.4 ㎖ と 1,2-ジクロロエタン 1 ㎖ の混合物に 40℃ の油浴中で、上記チアゾール 0.80 g の 1,2-ジクロロエタン 2 ㎖ 溶液を 10 分間で滴下し、同温度でさらに 1 時間かくはんした。反応混合物にジクロロメタン 2 ㎖, 水 2 ㎖ を加えたのち、かくはんしながら、重そうを加え、水層の pH を 7 とした。有機層を分離し、水層をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせ、不溶物を濾別し、飽和食塩水で洗ったのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、0.74 g の 5-(クロロメチル)-2-(トリフルオロメチル)チアゾールを赤褐色液体として得た。

¹H NMR(CDCl₃): 4.84(2H, s); 7.90(1H, s)

実施例 1

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3-シアノ-1-エチル-2-メチルイソチオ尿素0.42gとアセトニトリル5mlの混合物に、加熱還流下で40%メチルアミン水溶液0.5gを1時間毎に6回(計3.0g)加えつつ、反応混合物を6時間かくはんした。反応混合物を濃縮し、0.32gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-2-シアノ-1-エチル-3-メチルグアニジン(化合物No. 3)を得た。mp 122~123℃

¹H NMR(DMSO-d₆): 1.07(3H, t, J=7Hz), 3.00(3H, d, J=5Hz), 3.35(2H, q, J=7Hz), 4.62(2H, s), 7.23(1H, br. s), 7.50(1H, d, J=8Hz), 7.78(1H, dd, J=8.3Hz), 8.33(1H, d, J=3Hz)

実施例 2

60%水素化ナトリウム(油性)0.44g、乾燥DMF10mlの懸濁液に室温でN,N-ジメチル-N'-ニトログアニジン1.32gを20分間に加えた。10分間かくはん後、2-クロロ-5-

グラフィー(展開溶媒: クロロホルム-エタノール(5:1))で精製し、0.25gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No. 5)を得た。

mp 150~152℃

元素分析 (C₈H₁₀N₅O₂Cl)

計算値 C:39.44 H:4.14 N:28.74

実測値 C:39.92 H:4.12 N:28.91

¹H NMR(CDCl₃-DMSO-d₆): 2.94(3H, d, J=5Hz), 4.51(2H, d, J=5Hz), 7.32(1H, d, J=8Hz), 7.75(1H, dd, J=8.2Hz), 7.82(1H, br. s), 8.37(1H, d, J=2Hz), 8.90(1H, br. s)

実施例 4

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素0.67g、2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ビリジン0.783g、アセトニトリル6mlの混合物を17時間加熱還流したのち、反応混合物を濃縮した。残留物をエタノールより再結晶することにより0.38gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1-メチル-2-ニトログアニジン(化

(クロロメチル)ビリジン1.62gを5分間に加え、その後、室温で2時間、60℃の油浴中で4時間かくはんした。不溶物を汙別し、汙液を濃縮後、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-酢酸エチル5:1~3:1)で精製し、0.82gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物No. 6)を得た。

mp 160.5~162.5℃

元素分析 (C₈H₁₂N₅O₂Cl)

計算値 C:41.95 H:4.69 N:27.18

実測値 C:41.73 H:4.59 N:26.94

¹H NMR(CDCl₃): 3.10(6H, s), 4.49(2H, br. s), 7.27(1H, d, J=8.5Hz), 7.70(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.2~8.5(2H, m)

実施例 3

1,2-ジメチル-3-ニトロイソチオ尿素0.45g、5-(アミノメチル)-2-クロロビリジン0.43g、エタノール25mlの混合物を6時間加熱還流後、濃縮した。残留物をカラムクロマト

合物No. 7)を得た。mp 167~170℃

元素分析 (C₈H₁₀N₅O₂Cl)

計算値 C:39.44 H:4.14 N:28.74

実測値 C:39.89 H:4.07 N:28.85

¹H NMR(DMSO-d₆): 3.01(3H, s), 4.70(2H, s), 7.48(1H, d, J=8.4Hz), 7.78(1H, dd, J=8.4, 2.2Hz), 8.37(1H, d, J=2.2Hz), 8.56(2H, br. s)

実施例 5

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1,2-ジメチル-3-ニトロイソチオ尿素0.82g、40%メチルアミン水溶液0.464g、アセトニトリル10mlの混合物を70℃で2時間かくはんした。反応混合物を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(10:1))で精製し、0.56gの1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物No. 8)を得た。

mp 136~137℃

元素分析値 (C₈H₁₂N₅O₂Cl)

計算値 C:41.95 H:4.69 N:27.18

実測値 C:41.89 H:4.75 N:27.15

¹H NMR (CDCl₃): 2.96(3H, d, J=4.8Hz), 3.05(3H, s), 4.67(2H, s), 7.33(1H, d, J=8.3Hz), 7.68(1H, dd, J=8.3, 2.4Hz), 7.96(1H, br. q, J=4.8Hz), 8.30(1H, d, J=2.4Hz)

実施例 6

ニトログアニジン 0.53 g, 3-(アミノメチル)ピリジン 0.61 g, 水 10 ml の混合物を 70~80℃ で 1.5 時間撹拌した。室温で一晩放置後、析出した沈殿を濾取し、エタノールで洗浄し、0.48 g の N-ニトロ-N'-(3-ビリジルメチル)グアニジン(化合物 No. 12)を得た。

mp. 185~190℃

¹H NMR (DMSO-d₆): 4.47(2H, d, J=5Hz), 7.40(1H, dd, J=6.4Hz), 7.67~7.85(1H, m), 7.85~8.30(2H, br. s), 8.47~8.67(2H, m)

実施例 7

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No.

3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No. 6) 0.26 g と乾燥 THF 3 ml の混合物に、20℃ の水浴中で 60% 水素化ナトリウム(油性) 0.08 g を加え、30 分間撹拌した。反応混合物にギ酸酢酸無水物 0.26 g の THF 0.5 ml 溶液を 1 分間で加え、浴を外してさらに 12 時間撹拌した。反応混合物に酢酸 0.5 ml を加えたのち濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(30:1))で精製し、0.10 g の 1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1-ホルミル-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No. 22)をシロップ状液体として得た。

¹H NMR (CDCl₃): 3.03(6H, s), 4.70(2H, s), 7.36(1H, d, J=8.7Hz), 7.74(1H, dd, J=8.7, 2.7Hz), 8.40(1H, d, J=2.7Hz), 8.44(1H, s)

実施例 9

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No.

6) 0.24 g と乾燥 THF 6 ml の混合物に室温で 60% 水素化ナトリウム(油性) 0.045 g を加えたのち、30 分間撹拌した。反応混合物にヨードメタン 0.16 g の THF 1 ml 溶液を加え 3 日間反応させたのち、酢酸 0.1 ml を加え、不溶物を濾別し、濾液を濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、0.17 g の 1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-1,3,3-トリメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No. 14)を白色固体として得た。

元素分析値 (C₁₀H₁₄N₄O₂)

計算値 C:44.21 H:5.19 N:25.78

実測値 C:44.14 H:5.14 N:25.61

mp. 99~101℃

¹H NMR (CDCl₃): 2.90(3H, s), 3.02(6H, s), 4.03(2H, s), 7.38(1H, d, J=8.5Hz), 7.79(1H, dd, J=8.5, 2.7Hz), 8.37(1H, d, J=2.7Hz)

実施例 8

1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3,

6) 0.20 g, 無水酢酸 0.095 g, 乾燥ビリジン 1 ml の混合物を 60℃ で 2 時間、100℃ で 5 時間撹拌したのち濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(40:1))で精製し、0.12 g の 1-アセチル-1-(6-クロロ-3-ビリジルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物 No. 23)をシロップ状液体(シス体とトランス体の混合物)として得た。

¹H NMR (CDCl₃): 2.10+2.16(3H, s+s), 2.6~3.3(6H, m), 4.1~5.2(2H, m), 7.23~7.45(1H, m), 7.67~7.90(1H, m), 8.30~8.50(1H, m).

実施例 10

1-(6-クロロ-3-ビリジル)-3-メチルチオ尿素 1.03 g, シアナミド 0.32 g, ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.58 g, エチルジイソプロピルアミン 3 滴, アセトニトリル 10 ml の混合物を 34 時間室温で撹拌したのち、不溶物を濾取した。この不溶物をまずアセトニトリル: メタノールの混合溶媒から再結晶したのち、さ

らにアセトニトリルから再結晶し、0.31 gの
1-(6-クロロ-3-ピリジル)-2-シアノー
3-メチルグアニジン(化合物No. 24)を得た。

mp. 227~228℃

元素分析値 (C₈H₈N₄C₂)

計算値: C:45.84 H:3.85 N:33.41

実測値: C:46.12 H:3.68 N:33.37

¹H NMR(DMSO-d₆): 2.85(3H, d, 4.8Hz),
7.2~7.65(2H, m), 7.83(1H, dd, J=8.5, 3.0Hz),
8.36(1H, d, J=3.0Hz), 9.06(1H, br. s)

実施例 11

5-(アミノメチル)-2-ブロモチアゾール0.
39 g, 1,2-ジメチル-3-ニトロインチオ
尿素0.30 g, 臭化第一銅0.58 g, 無水炭酸
カリウム0.55 g, 乾燥アセトニトリル4 mlの
混合物を60℃の油浴中で45分間かくはんした
のち、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(展
開溶媒: ジクロロメタン-メタノール(10:1))
で精製し、0.27 gの1-(2-ブromo-5-チ
アゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトログア

計算値 C:39.79 H:3.71 N:25.78

実測値 C:39.71 H:3.69 N:25.51

¹H NMR(CDCl₃): 2.33(3H, s), 4.60(2H, d,
J=6.0Hz), 7.33(1H, d, J=7.8Hz), 7.50~7.87(1H,
m), 8.37(1H, d, J=2.5Hz), 9.70(1H, br. s), 11.85
(br. s)

上記実施例1~12及び本発明の製造法に従い
下記表-4に示す化合物を得た。上記実施例で得
た化合物も含めて表-4に示す。

(以下余白)

ニジン(化合物No. 37)を白色固体として得た。

mp 170℃

元素分析値 (C₈H₈N₄O₂SB₂)

計算値 C:24.50 H:2.74 N:23.81

実測値 C:24.47 H:2.73 N:23.73

¹H NMR(DMSO-d₆): 2.81(3H, d, J=5.0Hz),
4.51(2H, s), 7.60(1H, s), 8.08(1H, br. s), 8.93(1
H, br. s)

実施例 12

N-アセチル-S-メチル-N'-ニトロイン
チオ尿素0.5 gとアセトニトリル5 mlの混合液
に、氷冷下、5-(アミノメチル)-2-クロロピ
リジン0.44 gのアセトニトリル3 ml溶液を滴
下し、さらに30分間氷冷下でかくはんした。反
応混合物を濃縮後、残留物をエタノールより再結
晶し、0.59 gのN-アセチル-N'-(6-ク
ロロ-3-ピリジルメチル)-N'-ニトログア
ニジン(化合物No. 42)を白色結晶として得た。mp.
125~126℃

元素分析値 (C₈H₈N₄O₂C₂)

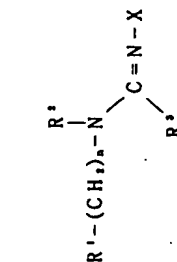
















表-4

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Mp(°C)	製造法 (採用した 実施例No.)
1		1	H	MeNH	CN	196~197	1
2		1	Me	MeNH	CN	121~122	1
3		1	Et	MeNH	CN	122~123	1







つづ

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
4		1	Me		CN	(シロップ) ^{a)}	2
5		1	H	MeNH	NO ₂	150~152	3
6		1	H	Me ₂ N	NO ₂	160.5~162.5	2
7		1	Me	NH ₂	NO ₂	167~170	4
8		1	Me	MeNH	NO ₂	136~137	5
9		1	H	EtNH	NO ₂	137.5~138	3







つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
10		1	H		NO ₂	213~215.5	2
11		1	H	MeNH	COCF ₃	121~122	5
12		1	H	H ₂ N	NO ₂	185~190	6
13		1	Et	MeNH	NO ₂	114.5~115	5
14		1	Me	Me ₂ N	NO ₂	99~101	7
15		1	H	H ₂ N	NO ₂	195~197	6







つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
16		1	Et	H ₂ N	NO ₂	137~139	5
17		1	H	MeNH	NO ₂	169~171	3
18		1	H	MeNH	NO ₂	(アモルファス) ^{b)}	3
19		1	H	MeNH	NO ₂	172~173	3
20		1	H	MeNH	NO ₂	188~190.5	3
21		1	H	MeNH	NO ₂	133~135	3








つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
22		1	CHO	Me ₂ N	NO ₂	(シロップ) ^{c)}	8
23		1	COMe	Me ₂ N	NO ₂	(シロップ) ^{d)}	9
24		0	H	MeNH	CN	227~228	10
25		1	H	Me ₂ N	NO ₂	154~159	2
26		1	Et	MeNH	NO ₂	(シロップ) ^{e)}	5
27		1	COMe	Me ₂ N	NO ₂	127~129	9







つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Bp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
28		1	Me	H ₂ N	COCF ₃	181~184	5
29		1	Me	MeNH	NO ₂	(シロップ) ^{f)}	5
30		1	Me	H ₂ N	NO ₂	121~122	5
31		1	H	MeNH	NO ₂	157~166	3, 1 1
32		1	H	Me ₂ N	NO ₂	173~174	2
33		1	H	MeNH	NO ₂	175~179	3, 1 1




つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Bp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
34		1	H	MeNH	NO ₂	171~173	3, 1 1
35		1	H	Et ₂ N	NO ₂	(シロップ) ^{g)}	2
36		1	H	EtNHMe	NO ₂	165~167	2
37		1	H		NO ₂	185~188	2
38		1	Me	Me ₂ N	NO ₂	103~104	7
39		1	H	MeNH	NO ₂	170	1 1

つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Bp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
40		1	H	Me ₂ N	NO ₂	185~187	2
41		1	H	MeNH	CH ₃	171~173	1
42		1	H	MeCONH	NO ₂	125~126	1 2
43		1	H	MeCONH	NO ₂	107~109	1 2
44		1	H	MeCONH	NO ₂	132~133	1 2
45		1	Et	MeCONH	NO ₂	175~176	1 2

つづく

化合物 No.	R ¹	n	R ²	R ³	X	Bp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)
46		1	H	Me ₂ N	NO ₂	(シロップ) ^{h)}	2
47		1	H	MeNH	NO ₂	119~121	1 1
48		1	H	MeNH	NO ₂	178~180	3

a) ¹H NMR(CDCl₃): 2.87(6H, s), 4.59(4H, s), 7.37(2H, d, J=8Hz), 7.72(2H, dd, J=8, 2Hz), 8.37(2H, d, J=2Hz).

b) ¹H NMR(CDCl₃): 3.00(3H, d, J=4Hz), 4.53(2H, d, J=6Hz), 6.76(1H, br. s), 7.46(1H, d, J=8Hz), 7.67(1H, dd, J=8, 3Hz), 8.20(1H, d, J=3Hz), 8.83(1H, br. s).

c) ¹H NMR(CDCl₃): 実施例 8 に記載。

d) ¹H NMR(CDCl₃): 実施例 9 に記載。

実施例 13

化合物 No. 1 (20 重量%), キシレン (7.5 重量%), ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニボル 85[®]) (5 重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

実施例 14

化合物 No. 6 (30 重量%), リグニンスルホン酸ナトリウム (5 重量%), ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニボル 85[®]) (5 重量%), ホワイトカーボン (30 重量%), クレイ (30 重量%) をよく混合して、水和剤を製造した。

実施例 15

化合物 No. 7 (3 重量%), ホワイトカーボン (3 重量%), クレイ (94 重量%) をよく混合して粉剤を製造した。

実施例 16

化合物 No. 8 (10 重量%), リグニンスルホン酸ナトリウム (5 重量%), クレイ (85 重量%) をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、

- e) ¹H NMR (CDCl₃): 1.26 (3H, t, J=7Hz), 2.98 (3H, d, J=2Hz), 3.47 (2H, q, J=7Hz), 4.70 (2H, s), 7.50 (1H, s), 7.96 (1H, br. s)。
 f) ¹H NMR (CDCl₃): 3.00 (3H, d, J=4Hz), 3.09 (3H, s), 4.69 (2H, s), 7.50 (1H, s), 8.00 (1H, br. s)。
 g) ¹H NMR (CDCl₃): 1.23 (6H, t, J=7Hz), 3.46 (4H, q, J=7.2Hz), 4.60 (2H, br. s), 7.44 (1H, s), 8.30 (1H, br. s)。
 h) ¹H NMR (CDCl₃): 3.11 (6H, s), 4.42 (2H, d, J=6Hz), 6.86 (1H, s), 7.07 (1H, t, J=60Hz), 7.78 (1H, br. t, J=6Hz)。

造粒乾燥して粒剤を製造した。

発明の効果

本発明は、優れた殺虫剤を提供することにより農業に貢献する。

代理人 弁理士 岩 田 弘 ほか 4 名

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 07 D 277/32
277/34

7431-4C
7431-4C

優先権主張 ②平1(1989)7月19日③日本(JP)④特願 平1-187789